

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-174841  
(43)Date of publication of application : 13.07.1993

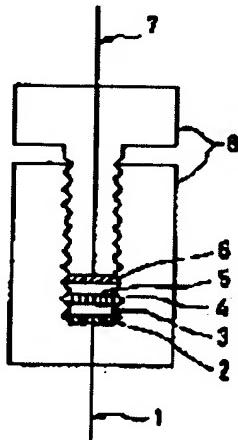
(51)Int.Cl. H01M 6/06  
C01G 45/02  
H01M 4/50

**(54) MANGANESE CELL**

(57) Abstract:

**PURPOSE:** To provide an aqueous solution type manganese cell of a discharge capacity larger than that of a conventional one, by using specified manganese dioxide for the positive electrode.

**CONSTITUTION:** Electrolytic manganese dioxide of more than 0.16 in mole number of water removed by a heat treatment in a temperature range from 120° C to 400° C per 1mol of Mn atoms is precipitated by electrolysis. The manganese dioxide is exfoliated from a titanium anode electrode, and crashed to powders. The manganese dioxide powders are mixed with conductive carbon powders and compression molded to a pellet. The pellet is used for the positive electrode 3 and a Zn piece is used for the negative electrode 5 of a manganese cell, and an electrolyte consisting of an aqueous solution of 40wt.% of KOH is impregnated in a separator 4 to construct the cell. As the result, the discharge capacity can be increased up to 31mAH from 20mA of a conventional one.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.06.1993

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 31.08.1999

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 11-15346

[Date of requesting appeal against examiner's decision] 27.09.1999

BEST AVAILABLE COPY

decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-174841

(43)公開日 平成5年(1993)7月13日

(51)Int.Cl.  
H 01 M 6/06  
C 01 G 45/02  
H 01 M 4/50

識別記号 C  
府内整理番号 8516-4C

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全4頁)

(21)出願番号 特願平3-354538

(22)出願日 平成3年(1991)12月20日

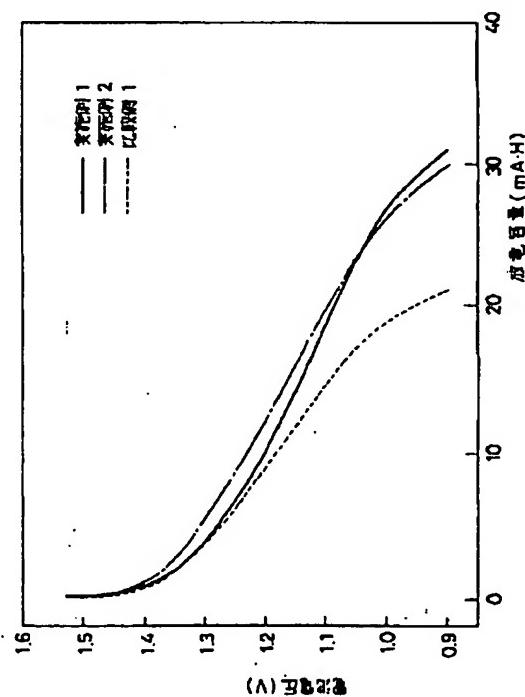
(71)出願人 000003300  
東ソー株式会社  
山口県新南陽市開成町4560番地  
(72)発明者 岡田 昌樹  
山口県徳山市城ヶ丘5丁目10-2-102  
(72)発明者 毛利 隆  
山口県新南陽市土井2丁目15番4-404号

(54)【発明の名称】 マンガン電池

(57)【要約】

【構成】 120℃以上400℃を越えない範囲での加熱処理により除去される水のモル数が、Mn原子1モル当たり0.16以上の電解二酸化マンガンを正極に用いることを特徴とする電池。

【効果】 本発明のマンガン電池は、大きな放電容量を有する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】120℃以上400℃を越えない範囲での加熱処理により除去される水のモル数が、Mn原子1モル当り0.16以上である電解二酸化マンガンを正極に用いることを特徴とする電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、正極に二酸化マンガンを用いる電池に関するものであって、特に水溶液系マンガン電池の高性能化に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】二酸化マンガンを正極に用いる水溶液系電池は、古くから実用化されており、用いる電解液の種類により、ルクランシェ電池、塩化亜鉛系電池、アルカリマンガン電池に分けることができる。

【0003】これらの電池系の中でも、特にアルカリマンガン電池が現在最も性能が優れた水溶液系マンガン電池であり、近年その使用量が着実に増大している。

【0004】水溶液系マンガン電池の高性能化の一つの課題として、正極に用いる二酸化マンガンの改良が進められてきた。

【0005】当初、二酸化マンガンには天然二酸化マンガンが使用されていたが、天然品よりもより高性能な合成二酸化マンガンの開発により、現在では、水溶液系マンガン電池のほとんどに、合成二酸化マンガンが使用されている。

【0006】特に、最も高性能であるアルカリマンガン電池の場合、その殆どの電池の正極には、合成二酸化マンガンの一一種類である電解二酸化マンガンが使用されている。

【0007】一方、最近、地球環境等の問題より、環境汚染物質であり、従来から水溶液系マンガン電池の性能向上のために用いられてきた水銀の、使用的規制、全廃化が検討されるようになった。

【0008】このために、最近になって水溶液系マンガン電池の性能が低下すると言う問題が生じ、二酸化マンガンの更なる性能向上が検討されている。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、特定の二酸化マンガンを正極に使用して、放電容量の大きな水溶液系マンガン電池を提供することにある。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、このような状況に鑑み鋭意検討を重ねた結果、120℃以上400℃を越えない範囲での加熱処理により除去される水のモル数が、Mn原子1モル当り0.16以上の電解二酸化マンガンを正極に用いることで、上記課題が解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】120℃以上400℃を越えない範囲での加熱処理により除去される水のモル数が、Mn原子1モ

ル当り0.16以上の電解二酸化マンガンは、0.16未満の電解二酸化マンガンに比べて、正極に用いた場合、放電容量が大きくなる。

【0012】従って、本発明の二酸化マンガンを正極に使用すれば、従来よりも放電容量の大きい水溶液系マンガン電池が構成可能である。

## 【0013】

【作用】以下、本発明を具体的に説明する。

【0014】本発明の120℃以上400℃を越えない範囲での加熱処理により除去される水は、水溶液系マンガン電池の放電性能に特に重要である。

【0015】水溶液系マンガン電池の放電反応は、電池電解液から二酸化マンガン固相内部へのプロトン( $H^+$ )拡散による $MnOOH$ の生成反応とMn原子の還元反応により進行する。

【0016】プロトンの拡散は水の存在及び存在量により強く影響され、存在量が多いほど拡散が容易である。

【0017】特に、放電反応ではプロトン拡散反応とMn原子の還元反応とが同時に進行するために、Mn原子と相互作用を持つ水が放電反応に重要であり、この水の存在量が多いほど放電性能が優れる。

【0018】つまり、Mn原子と相互作用を持つ水の量が多いほど放電反応が容易となり、更に正極のすみずみまで反応が進行するために正極の利用効率が高くなり、放電性能が向上する。

【0019】120℃以上400℃を越えない範囲での加熱処理により除去される水は、詳細については不明だが、Mn原子と何等かの相互作用を持ち、更に放電反応に寄与できる水である。

【0020】120℃未満の加熱処理により除去される水は、単に二酸化マンガン粒子表面に物理吸着した水で、Mn原子と相互作用を持たない。

【0021】また、400℃を越える加熱処理で除去される水は、Mn原子と強固な相互作用を持つため、放電反応に関与することができない。

【0022】即ち、120℃以上400℃を越えない範囲での加熱処理により除去される水は、Mn原子と相互作用を有し、かつ放電反応に寄与できる水であり、水溶液系マンガン電池の放電性能に重要である。

【0023】本発明の120℃以上400℃を越えない範囲での加熱処理により除去される水のモル数は、水溶液系マンガン電池の放電性能にとって重要である。

【0024】詳細については不明だが、本発明者らの検討によれば、水のモル数がMn原子1モル当り0.16以下では、水を介したプロトンホッピングによる固相内拡散反応が生じにくくなり、二酸化マンガン固相内部でのプロトン( $H^+$ )拡散が、容易に進行できなくなる。このため、放電反応をスムーズに行うためには、Mn原子1モル当り0.16モル以上の水の量が必要である。

【0025】本発明の加熱処理は大気中で行う。大気中

で加熱処理することにより、Mn原子と相互作用を有し、かつ放電反応に寄与できる水の量を正確に評価することができる。

【0026】本発明の電解二酸化マンガンは、電解液に2価のマンガン塩を含む酸性溶液を用いて、通常の電解方法により製造する。

【0027】例えば、電解液として硫酸マンガン及び硫酸の溶液を用い、電極として陽極にはチタンやカーボンなど、陰極にはカーボンなどを用いて電解することが例示される。

【0028】上記電解液の2価マンガン塩濃度、酸濃度、電解温度、及び電解電流密度の各条件を任意に組合せることにより、所望の120℃以上400℃を越えない範囲での加熱処理により除去される水のモル数が、Mn原子1モル当り0.16以上の電解二酸化マンガンを得ることができる。

【0029】本発明の電解二酸化マンガンを正極に用いて、図1に示すモデル電池を構成した。

【0030】120℃以上400℃を越えない範囲での加熱処理により除去される水のモル数が、Mn原子1モル当り0.16以上の電解二酸化マンガンを正極に用いて、モデル電池を試作し放電容量を調べたところ、0.16未満の電解二酸化マンガンを用いて試作したモデル電池の放電容量に比べて、大きな放電容量を示すことが分った。

### 【0031】

【実施例】以下、実施例及び比較例に基づいて、本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

### 【0032】実施例1

(電解二酸化マンガンの作成) 実施例1として、120℃以上400℃を越えない範囲での加熱処理により除去される水のモル数が、Mn原子1モル当り0.16以上の電解二酸化マンガンを、次のようにして作成した。

【0033】硫酸マンガンを0.6mol/リットル、硫酸を0.3mol/リットルの濃度で含む水溶液中で、陽極にチタン、陰極にカーボンを用いて、0.5A/dm<sup>2</sup>の電流密度で電解することにより、陽極であるチタン上に、二酸化マンガンを析出させた。析出二酸化マンガンをチタン電極から剥離、粉碎して粉末とした。この粉末試料70gを大気開放型電気炉に入れ、120℃で16時間加熱処理を行い物理吸着水を除去した。加熱処理後、乾燥デシケーター内にて室温まで放冷を行い、乾燥雰囲気中にて試料重量を測定した。この時の試料重量は69.3gであった。次に、この120℃で16時間処理した試料を大気開放型電気炉に入れ400℃で2時間加熱処理を行い、Mn原子と相互作用を有し、放電反応に寄与する水を除去した。処理後、試料を乾燥デシケーター内にて室温まで放冷し、乾燥雰囲気中にて試料重量を測定した。この時の試料重量は67gであつた。

た。

【0034】上記2つの加熱試料間の重量変化量から、Mn原子1モル当りの水のモル数を求めたところ、0.17であった。

(電池の構成) 次に、この二酸化マンガン粉末と導電剤のカーボン粉末を、重量比で2:1の割合で混合した。この混合物300mgを5ton/cm<sup>2</sup>の圧力で、13mmφのペレットに成型した。これを、図1の3の正極として用い、図1の5の負極にはZn片を用い、電解液には、40wt%KOH水溶液を図1の4のセパレーターに含浸させて、図1に示すモデル電池を構成した。

(電池性能評価) 上記方法で作成した電池を用いて、26mAの一定電流値で、電池電圧が0.9Vを示すまで連続放電を行った。放電試験の結果を図2に示した。その結果、放電容量は31mAhであった。

### 【0035】実施例2.

(電解二酸化マンガンの作成) 実施例2として、硫酸マンガンを0.6mol/リットル、硫酸を0.3mol/リットルの濃度で含む水溶液中で、陽極にチタン、陰極にカーボンを用いて、0.8A/dm<sup>2</sup>の電流密度で電解することにより、陽極であるチタン上に、二酸化マンガンを析出させた。析出二酸化マンガンをチタン電極から剥離、粉碎して粉末とした後、実施例1と同様な加熱処理を行った結果、Mn原子1モル当りの水のモル数は0.18であった。

【0036】次に、これを図1の3の正極に用いた以外は、実施例1と同様な電池を構成した。電池特性評価の結果を図2に示した。放電容量は30mAhであった。

### 【0037】比較例1

比較例1として、硫酸マンガンを0.6mol/リットル、硫酸を0.3mol/リットルの濃度で含む水溶液中で、陽極にチタン、陰極にカーボンを用いて、0.2A/dm<sup>2</sup>の電流密度で電解することにより、Mn原子1モル当りの水のモル数が0.14の二酸化マンガンを得た。この二酸化マンガンを図1の3の正極に用いた以外は、実施例1と同様な電池を構成し、電池特性を評価した結果を図2に示した。放電容量は21mAhであった。

### 【0038】

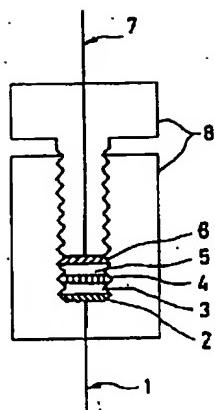
【発明の効果】本発明のマンガン電池は、大きな放電容量を有する。

### 【図面の簡単な説明】

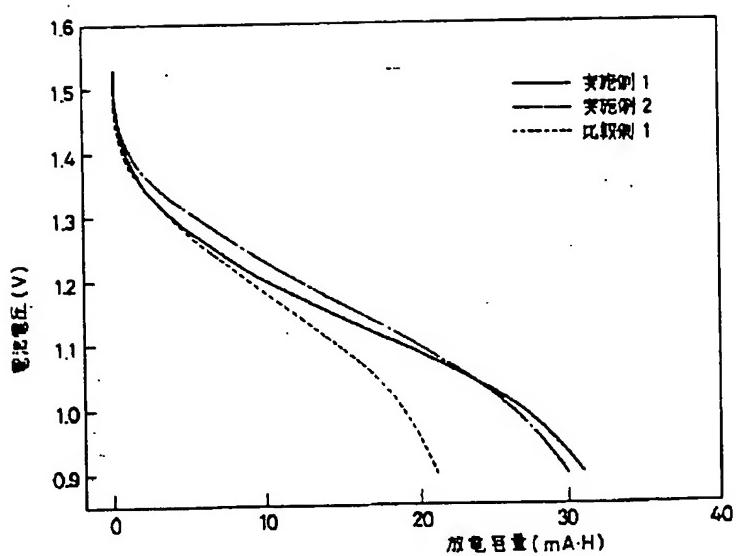
【図1】実施例1及び比較例1で作成した電池の実施態様を示す断面概略図である。図中、1:正極用リード線、2:正極集電用メッシュ、3:正極、4:セパレーター、5:負極、6:負極集電用メッシュ、7:負極用リード線、8:容器を示す。

【図2】実施例及び比較例において作成した電池の、電池電圧と放電容量の関係を示す図である。

【図1】



【図2】



BEST AVAILABLE COPY